

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

08. 4. 2004

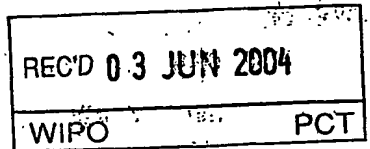
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 9日

出願番号
Application Number: 特願2003-105437
[ST. 10/C]: [JP 2003-105437]

出願人
Applicant(s): 上山 憲一

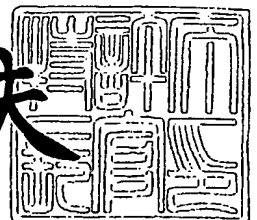


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J10598A1

【提出日】 平成15年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 6/00

【発明の名称】 歯科用接着剤および歯科用充填剤

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区西九条 1 - 2 9 - 7 - 9 0 2

 【氏名】 上山 憲一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県野田市西三ヶ尾 4 8 4 - 2 7 1

 【氏名】 毛利 浩

【特許出願人】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区西九条 1 - 2 9 - 7 - 9 0 2

 【氏名又は名称】 上山 憲一

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108578

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100089037

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

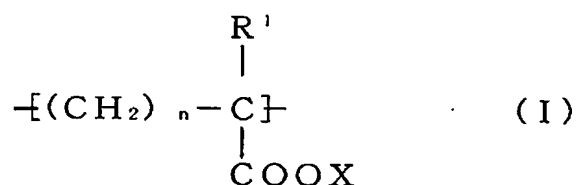
【書類名】 明細書

【発明の名称】 歯科用接着剤および歯科用充填剤

【特許請求の範囲】

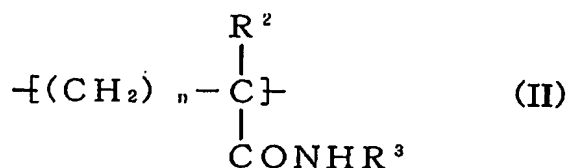
【請求項 1】 下記式 (I) で示される (置換) カルボキシ基含有ユニット (A) と、下記式 (II) で示される (置換) カルバモイル基含有ユニット (B) とを含む重合体であり、(A)、(B) 両ユニットの合計が重合体を形成する全ユニット中 20 モル%以上を占めるとともに、ユニット (A) とユニット (B) は (A) / (B) が 0.6 / 1.0 ~ 1.0 / 0.6 の割合で存在しており、ユニット (A) とユニット (B) のうち重合体中で少ない方のユニットの存在量を 100 モル%としたとき、その 70 モル%以上において、前記ユニット (A) の (置換) カルボキシ基に結合する炭素と前記ユニット (B) の (置換) カルバモイル基に結合する炭素が、直接、またはメチレン基あるいはエチレン基を介して隣接している有機重合体を含有してなることを特徴とする歯科用接着剤組成物。

【化 1】



[式 (I) において、n は 0 又は 1 を示し、X は水素原子、 --NH_4 、又は $1/m\text{M}$ (M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cd から選ばれる金属原子を示し、m はその金属の価数を示す。) を示し、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。]

【化 2】



(式 (II) において、n は 0 又は 1 を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は水素、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又

はホスホノオキシアルキル基を示す。)

【請求項2】 請求項1に記載の有機重合体、共重合性単量体、フィラー及び硬化剤を含有することを特徴とする歯科用充填剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は歯質に対して強い結合を示す歯科用接着剤組成物および歯科用充填剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来歯科治療においては、歯質と修復物との結合を確保するため種々の手法を用いた治療法が行われてきた。

当初のケイ酸セメント等の合着用材料による修復からアクリリックレジンやコンポジットレジンによる充填・修復へと材料的に進歩してきたものの、修復物と歯質とが接着していないことが原因でおこる二次う蝕や補綴物の脱落を引き起こしてきた。

1970～1980年代にかけて、歯質と修復物を接着させるという考え方が導入され、エナメル質にも象牙質にも接着させることを目的に種々の接着手法が開発された。

その中で、最も確実な手法として歯科業界に採り入れられたのが、接着性機能モノマーを利用する方法であった。即ち、

1) 歯質中のCaと結合する官能基を有する低分子官能性モノマーを歯質に含浸させる。

2) その低分子官能性モノマーと共重合可能なモノマーを併用することにより、重合させて強靱な樹脂層を形成する。

3) この層が生体組織と人工物の境界で保護層となって外来の刺激を遮断すると同時に、人工物との接着による一体化に有効な役割を果たす。

という手法であり、エッチング技術・プライマー技術の改良を伴って今日なお歯科治療に於ける基幹技術として歯科医療に大きく貢献している。

【0003】

この低分子官能性モノマーとして現在まで最も有効とされているものは

1) 4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物 (4-META) に代表されるカルボキシル基を末端に有したカルボン酸系モノマーやその無水物であり、例えば、4-メタクリロイルオキシエチルトリメリット酸 (4-MET)、4-アクリロイルオキシエチルトリメリット酸無水物 (4-AETA)、 ω , ω -ジカルボキシドデシルメタクリレート (MAC-10) 等がある (例えば、特許文献1参照。)

2) もう1つの有効なモノマーとしては、2-メタクリロイルオキシエチルリン酸 (2-MEP) に代表されるリン酸基を末端や分子内に有しているリン酸エステル系モノマーであり、例えば、Phenyl-P、MDP等がある (例えば、特許文献2参照。)

【0004】

【特許文献1】

特公平58-17513号公報

【特許文献2】

特公平55-30768号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1、2に記載された歯科用接着剤は実際に歯の治療において、実際に歯質と金属や陶質などの修復材との接着に用いられているものの、これらの新しく発展してきた歯科用接着剤とて、未だ不十分であり、接着力不足、あるいは、接着層の経時的劣化により、二次う蝕によるトラブル、補綴物の脱落をひきおこし、再治療に至ることが頻繁に起きている。

また、フィラーを含有する重合性単量体等を歯質くぼみ等に充填して重合させることが行われているが、充填剤の脱落を防止する観点から、歯科用充填剤としても歯質との接着性に優れたものが求められているが、歯科用充填剤の歯質への接着性はまだ充分とは言えない状況にある。

本発明はこの様な従来の歯科用接着剤の欠点を改良し、歯質との接着強度に優

れた歯科用接着剤組成物および歯科用充填剤を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記二次う蝕、特に、象牙質う蝕においては、象牙質へのモノマーの拡散が充分でなく、重合後にできた樹脂含浸層と健全象牙質間にギャップが形成され、この部分において象牙質から供給されてくる水分による加水分解をうけて、接着層が経時的に劣化していくと考えられる。

このような現象の原因としては、一つには用いられている接着性モノマーと歯質、すなわち、歯質中のカルシウムとの接着が主としてイオン反応に基づく弱い結合力の接着であることがあげられる。

又、これらの接着性モノマーが象牙質に適用された時、スポンジ状の象牙質の内部にモノマーが浸透してしまうため、象牙質の表層部のみを被覆して形成された樹脂含浸層とすることができず、したがって保護層の形成が不十分となると考えられる。

このような従来の歯科用接着剤の持つ課題を解決すべく検討の結果、カルボキシ基とカルバモイル基が近傍に存在する有機重合体が、カルシウム等の金属を含有する物体と強固に結合することを見出し、この有機重合体を歯科用接着剤に適用するという着想から本発明に到達した。この強固な結合はカルボキシ基の $\text{C}=\text{O}$ の酸素原子とカルバモイル基中の水素原子が分子内水素結合を形成するためカルボキシ基の酸強度が強くなり、歯質中のカルシウムに配位して錯体を形成することにより発現すると推測される。

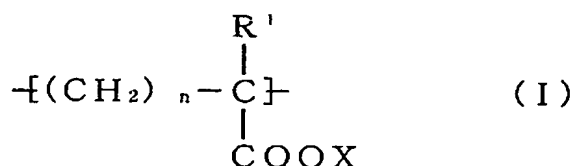
【0007】

即ち、本発明の歯科用接着剤組成物は、下記式 (I) で示される (置換) カルボキシ基含有ユニット (A) と、下記式 (II) で示される (置換) カルバモイル基含有ユニット (B) とを含む重合体であり、(A)、(B) 両ユニットの合計が重合体を形成する全ユニット中 20 モル% 以上を占めるとともに、ユニット (A) とユニット (B) は (A) / (B) が $0.6 / 1.0 \sim 1.0 / 0.6$ の割合で存在しており、ユニット (A) とユニット (B) のうち重合体中で少ない方

のユニットの存在量を100モル%としたとき、その70モル%以上において、前記ユニット(A)の(置換)カルボキシ基に結合する炭素と前記ユニット(B)の(置換)カルバモイル基に結合する炭素が、直接、またはメチレン基あるいはエチレン基を介して隣接している有機重合体を含有してなることを特徴とする。

【0008】

【化3】

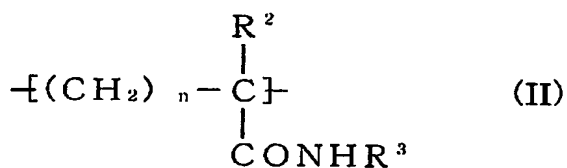


【0009】

[式(I)において、nは0又は1を示し、Xは水素原子、 -NH_4 、又は $1/m\text{M}$ (Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cdから選ばれる金属原子を示し、mはその金属の価数を示す。)を示し、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。]

【0010】

【化4】



【0011】

[式(II)において、nは0又は1を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は水素、炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はホスホノオキシアルキル基を示す。]

【0012】

また、本発明の歯科用充填剤は、前記有機重合体、共重合性単量体、フィラーおよび硬化剤を含有することを特徴とする。

なお、本発明において、（置換）カルボキシ基とは、カルボキシ基および／または水素原子が $-NH_4$ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cdから選ばれる金属原子で置換されたカルボキシ基をいい、（置換）カルバモイル基とは、カルバモイル基または、一方の水素が炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基で置換されたカルバモイル基をいう。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の歯科用接着剤組成物、歯科用充填剤に用いられる有機重合体は、（A）、（B）両ユニットの合計が重合体を形成する全ユニット中20モル%以上、好ましくは40モル%以上、より好ましくは60モル%以上を占めるものであり、（A）、（B）両ユニットのみからなる重合体が最も好ましい。（A）、（B）両ユニットの合計が100%未満である時に、該有機重合体に含有されていてもよいユニットは特に限定されるものではないが、このようなユニットとしてはアルキル基、芳香族基、アルキルオキシカルボニル基を側鎖を有していてもよいアルキレンユニット、シクロアルキレンユニット、アミド結合を有するユニット（ $-R-CONH-$ または $-R-NHCO-$ 、但しRはアルキレン基を示す）等を挙げることができる。

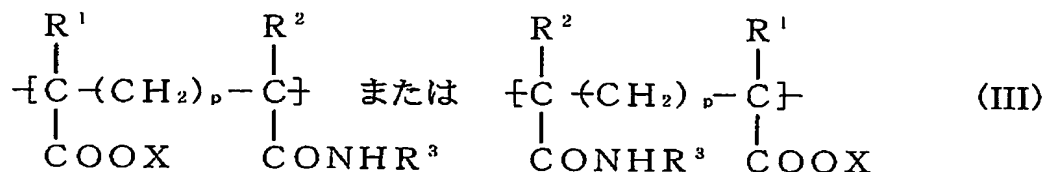
【0014】

このユニット（A）とユニット（B）は、（A）：（B）が、0.6：1.0～1.0：0.6の割合で存在していることが必要である。ユニット（A）とユニット（B）の合計の重合体に占める比率が20モル%以上であって、（A）：（B）が上記範囲にあると、下記式（III）に示すような、前記ユニット（A）の（置換）カルボキシ基に結合する炭素と前記ユニット（B）の（置換）カルバモイル基に結合する炭素が、直接、またはメチレン基を介して隣接している構造（C）を効率よく形成できる。この構造（C）が形成されると、有機重合体と無機化合物との結合が強固になるため、この重合体を含有する歯科用接着剤および歯科用充填剤は歯質との接着が強固となる。この構造（C）をより多く形成するためには、重合体中の両ユニットの存在量が同等レベルであることが好ましい。（A）：（B）は、0.7：1.0～1.0：0.7が好ましく、0.8：1.0

～1. 0 : 0. 8 がより好ましい。

【0015】

【化5】



【0016】

〔式 (III) において、p は 0、1 又は 2 を示し、X は水素原子、 $-\text{NH}_4$ 、又は $1/m\text{M}$ (M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Zn、Cd から選ばれる金属原子を示し、m はその金属の価数を示す。) を示し、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はホスホノオキシアルキル基を示す。〕

【0017】

さらに、ユニット (A) とユニット (B) のうち重合体中での存在量が少ない方のユニットの存在量を 100 モル% としたとき、その 70 モル% 以上、好ましくは 80 % 以上、より好ましくは 90 % 以上、最も好ましくはその 100 % においてついて、ユニット (A) のカルボキシ基に結合した炭素とユニット (B) のカルバモイル基に結合した炭素が直接またはメチレン基もしくはエチレン基を介して結合した構造 (C) を形成していなければならない。

例えば、重合体を構成するすべてのユニット 100 モル% のうち、ユニット (A) が 40 モル% を占め、ユニット (B) が 30 モル% を占めている場合、存在量が少ないユニット (B) の存在量を基準として、このうちの 70 モル% 以上 (すなわち、全構成ユニット中では、21 モル% 以上) が、ユニット (A) と隣り合って存在して構造 (C) を形成していなければならないということである。

構造 (C) が上記の量形成されていると、この重合体を用いた歯科用接着剤組成物および歯科用充填剤の歯質との接着が強固になる。

【0018】

また、本発明において用いる有機重合体は、重合体中の一部に構造(C)がかたまって存在して、他の部分では全く存在していないといった不規則な存在形態を採るのではなく、後述する製造方法の採用によって、構造(C)がポリマー分子鎖の中で、比較的均一に分布していることが好ましい。このように均一に分布していると、この有機重合体を用いた歯科用接着剤組成物および歯科用充填剤が歯質とより強固に接着すると考えられる。この有機重合体を後述の方法で製造すると、構造(C)がポリマー分子の中で比較的均一に分散したものとなる。

上記構造(C)では、(置換)カルボキシル基の $-C=O$ の酸素原子と(置換)カルバモイル基中の水素原子が分子内水素結合を形成する。この水素結合の存在によって、カルボキシル基の酸強度が強くなり、歯質中のカルシウムと強固に結合すると考えられる。

すなわち、カルボキシル基の近傍にカルバモイル基がない安息香酸の例として、2, 2-ジメチルプロパノイルアミノ安息香酸の pK_a が5.4であり、立体障害を有する2, 4, 6-トリメチル安息香酸の pK_a が4.8であるのに対し、カルボキシル基の近傍にカルバモイル基を有する2-(2, 2-ジメチルプロパノイル)-6-メチル安息香酸では pK_a が3.9と酸強度が強くなり、カルボキシ基の両側にカルバモイル基を有する2, 6-ジ(2, 2-ジメチルプロパノイル)メチル安息香酸では pK_a が3.1と、更に酸強度が強くなる。このことは、カルボキシル基の近傍にカルバモイル基が存在すると、分子内水素結合を形成し、この水素結合の形成によって、カルボキシル基の酸強度が強くなることを示していると考えられる。

なお、水素結合を促進させ、酸強度を高める点から R^3 は、アルキル基か、アルケニル基か、アラルキル基であることが好ましい。

上記の分子内水素結合の形成のし易さの点からは、 $p=0$ (ユニット(A)の(置換)カルボキシ基に結合する炭素とユニット(B)の(置換)カルバモイル基に結合する炭素が、直接隣接) または $p=1$ (ユニット(A)の(置換)カルボキシ基に結合する炭素とユニット(B)の(置換)カルバモイル基に結合する炭素が、メチレン基を介して隣接) していることが好ましい。なお、1つの有機重合体分子中に $p=0$ の構造と、 $p=1$ の構造と、 $p=2$ の構造が混在していて

もよい。

【0019】

有機重合体の重合度は5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、50以上が更に好ましく、100以上が最も好ましい。重合度が高いほうが歯質と接着して接着層を形成した時、それが強靱な樹脂層となって生体組織とその上に補綴される人工物との境界で外来の刺激を遮断する保護層の働きをする上に有利となる。また、歯科用接着剤、歯科用充填剤の調製のし易さ、施工性から、有機重合体の重合度は10000以下であることが好ましい。

【0020】

本発明の歯科用接着剤に用いられる有機重合体は、以下の方法で製造できる。

まず、カルボキシル基含有モノマー、例えば、(メタ)アクリル酸を用いて、重合体を構成する全ユニット中の20モル%以上が(メタ)アクリル酸ユニットであるカルボキシル基含有重合体を定法で製造する。

次いで、得られたカルボキシル基含有重合体を脱水剤で処理し、隣接する2個のカルボキシル基を酸無水物化して、酸無水物基が導入された重合体とする。

そしてこの酸無水物基を、アンモニアや、アルキルアミン等のアミド化剤を用いて、公知の条件で開環付加させてモノアミド化することにより、(置換)カルボキシル基に結合する炭素と(置換)カルバモイル基に結合する炭素が直接、または、メチレン基あるいはエチレン基を介して結合した構造(C)を有する有機重合体を得ることができる。

【0021】

なお、上記のように、例えば(メタ)アクリル酸の様なカルボキシル基含有モノマーを重合してから構造(C)を形成する際に、重合時に、いわゆる頭頭(尾尾)結合をするケースと、頭尾結合をするケース両方があり得ることを考慮したものであり、pが0または2の場合が頭頭(尾尾)結合をした場合となり、pが1の場合は頭尾結合をした場合である。

【0022】

また、無水マレイン酸を用いて公知の方法で重合体を形成し、次いで、得られた重合体中の酸無水物基を、アンモニア、アミン等のアミド化剤を用いて公知の

条件で開環付加させることにより、本発明の歯科用接着剤組成物、歯科用充填剤に用いられる有機重合体を得ることもできる。

【0023】

この有機重合体は、専ら無水マレイン酸のような酸無水物基を有するモノマーから合成されるため、上記構造 (C) において p が 0、すなわち (置換) カルボキシル基に結合した炭素原子と、(置換) カルバモイル基に結合した炭素原子がポリマー主鎖中で必ず直接結合した形態となる。

従って、有機重合体を合成する際に、酸無水物基を有するモノマーさえ用いれば、確実に p が 0 の構造 (C) を形成することができる。

【0024】

酸無水物基を有するモノマーの重合にあたっては、無水マレイン酸と共重合可能な他のモノマーを用いてもよい。

無水マレイン酸を用いた重合体は、無水マレイン酸ユニットがユニット (III) のものとなるので、重合体中の無水マレイン酸が 70% 以上であれば、ランダム共重合体であってもいい。しかし、無水マレイン酸が 40~70% 未満であれば、構造 (C) を均一に分散させるために、交互共重合体を形成することが好ましい。

交互共重合体は、無水マレイン酸と電子供与性モノマーをラジカル重合することにより得られる。

電子供与性モノマーとは、モノマーの固有値である e 値が負のモノマーであり、例えば、アリルアルコール等のアリルモノマー類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテルモノマー類、 p -ジオキセン等の環状エーテルモノマー類、酢酸ビニル等のビニルエステルモノマー類、プロピレン等の α -オレフィン類、スチレン類等があげられる。

【0025】

本発明の歯科用接着剤の接着成分が上記の有機重合体のみからなるものでもいいが、有機重合体の他に重合性単量体および硬化剤を含有してもよい。接着成分が上記有機重合体のみからなる場合は、該有機重合体を有機溶媒に溶解した溶液として用いることができ、重合性単量体を含有する場合は、例えば有機重合体、

硬化剤等を重合性単量体に溶解した溶液として用いることができる。

本発明の歯科用接着剤は上記の有機重合体を含有し、この有機重合体は歯質に強固に接着するとともに、重合性単量体とも親和性を有するので重合性単量体が歯質内部に浸透するのを抑制し、表層に樹脂層を形成して外来の刺激を遮断する保護層として機能する。

この保護層は、経時的に加水分解して接着性の低下を引き起こすといったことが少なく、この接着剤により接着されたコンポジットレジンや補綴物の脱落を長期にわたって防止することができる。

【0026】

本発明の歯科用充填剤は、上記有機重合体と重合性単量体、フィラーおよび硬化剤を含有する。このような歯科用充填剤を歯のくぼみに充填して硬化（単量体の重合）を行うと、前記有機重合体が歯牙に強固に接着し、単量体の重合により形成された重合体はフィラーを閉じこめた状態で前記有機重合体と強固に絡み合うので充填物が歯のくぼみから脱落しがたくなり、歯科用充填剤として優れた性能を示す。

従って、歯質とこの充填剤の間に接着剤を使用しなくても充填剤が強固に歯質に接着する。もちろん、歯科用接着剤を塗布した後、本発明の歯科用充填剤を充填してもよい。

【0027】

本発明の歯科用接着剤および歯科用充填剤に用いられる重合性単量体としては、通常、歯科用充填剤に用いられる重合性単量体であればどのような単量体も用いることができるが、通常は、多官能性単量体あるいはこれと単官能性単量体の組み合わせが用いられる。このような重合性単量体の具体例としては、ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン等の芳香族メタクリル酸エステル類；エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの多官能性メタクリル酸エステル類等の

多官能性単量体、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の単官能性単量体等を挙げることができる。

【0028】

フィラーとしても通常、歯科用充填剤に用いられるフィラーであればどのようなフィラーも用いることができる。このようなフィラーの具体例としては、シリカ粉末、ガラスビーズ、酸化アルミニウム粉末、石英粉末等を挙げることができる。フィラーはシランカップリング剤で表面処理されていることが好ましい。シランカップリング剤による表面処理は、公知のシランカップリング剤を用いて公知の方法で行うことができる。

【0029】

本発明の歯科用接着剤および歯科用充填剤に用いられる硬化剤としては常温で数分で硬化させることができるものであれば特に制限なく使用でき、カンファークイノン、アミン／過酸化物、p-トルエンスルフィン酸／過酸化物、トリアルキル硼素／過酸化物等の組み合わせ、光増感剤等を挙げることができる。

これらの硬化剤は公知のものを使用できる。

本発明の歯科用充填剤には、必要に応じてポリメチルメタクリレート等のポリマー、粘着性付与剤、重合促進剤、重合調節剤、重合抑制剤等を配合することもできる。

【0030】

本発明の歯科用充填剤における配合比は、その使用形態に合わせて適宜選択され特に限定されるものではないが、例えばフィラー40～90質量%、前記有機重合体2～20質量%、重合性単量体5～55質量%、ポリメチルメタクリレート0～10質量%、硬化剤は重合性単量体100重量部に対して0.5～5重量部の範囲を例示できる。

【0031】

本発明の歯科用接着剤組成物を歯質と充填物を接着するための接着剤として用いる場合には、溶媒および／または重合性単量体に前記有機重合体を2質量%以上含有させたものを用いることができる。溶媒としては、エタノール、エチルエーテル、クロロホルム、二塩化メチレン、アセトン、メチルエチルケトン等を例

示できる。重合性単量体を用いる場合は硬化剤を含有することが好ましい。重合性単量体、硬化剤としては充填剤組成物の項で例示したものをそのまま用いることができる。

【0032】

【実施例】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

ポリアクリル酸 ($M_w: 450,000$) 2.16 g を 100 ml のメタノールに溶解し、室温でトリ-n-ブチルアミン 5.56 g を攪拌下混合し、さらに 12 時間攪拌した。その後、エバポレーターを用い、50℃、減圧条件下で、メタノールを除去した後、200 ml のジクロルメタンに溶解した。この溶液に 30℃ で環状窒化塩化リン三量体 5.21 g を攪拌下混合し、12 時間攪拌した。引き続きこの溶液にジエチルエーテル 200 ml を加えて、固体を析出させた。

濾過により固体を分離し、少量のジクロルメタンで洗浄後、乾燥して、1.6 g のポリアクリル酸無水物が得られた。IR で、下記の通り、酸無水物基の生成を確認した。

IR (in KBr) : 1804 cm^{-1} (C=O)、 1760 cm^{-1} (C=O)、 1030 cm^{-1} (CO-O-CO)

【0033】

t-ブチルアミン 8.78 g に室温で上記ポリアクリル酸無水物 0.64 g を加え、12 時間攪拌した。エバポレーターで蒸発乾固させた後、10 g の水に溶解した。この溶液に濃塩酸を滴下し、pH 2~3 にした。析出した固体を濾別し、ジエチルエーテルで洗浄した。元素分析、 ^1H -NMR 分析結果は以下の通りである。

元素分析: ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$)

計算値: C 60.28 モル%、N 7.03 モル%、H 8.60 モル%

測定値: C 60.52 モル%、N 7.12 モル%、H 7.82 モル%

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$) : 12.00 ppm (COOH)、6.9 ppm

m (CONH)、1.17 ppm (CH₃)

これらから、アクリル酸ユニットとN-*t*-ブチルアクリルアミドユニットが交互に並んでいる有機重合体Aが得られたと判断された。

¹H-NMRチャートの積分値から-COOHと-CONHの比率は1.00 : 0.88であることがわかった。また、この反応条件では、重合体A中のアミド系ユニットは、100モル%の割合で構造(C)を形成していると考えられる。

【0034】

こうして得られた有機重合体Aの10質量部を2-ヒドロキシエチルメタクリレート90質量部に希釈し、カンファークイノンに対2-ヒドロキシエチルメタクリレート1質量%添加した溶液(A液)を調製した。

また、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメチルメタクリレートの1:1混合物にカンファークイノン1質量%添加した溶液(B液)を調製した。

牛歯の歯冠部を水平に研削し、この表面を#600の耐水研磨紙で研磨してエナメル質を露出させたものと、象牙質を露出させたものの2種を準備し、これらを水中に1日以上浸漬して試験直前に表面の水分をぬぐい去ったものを試料に用いた。これらの歯のそれぞれの表面に、上記A液を塗布した後、その上にB液を塗布し、この上に直径5mmのアクリル棒を載せて可視光線を照射して硬化させた。

硬化後、5℃と55℃にそれぞれ放置を繰り返すサーマルリサイクリング試験を5000回行った後、万能試験機(製品名:オートグラフ、島津社製)を用い、クロスヘッドスピード1mm/分で引っ張り接着強さを求めた。

その結果を表1に示す。

【0035】

(比較例1)

重合開始剤としてトリ-*n*-ブチルボラン酸化物を含むメチルメタクリレート95質量%と4-メタクリロイルオキシエチルエチルトリメリット酸無水物5質量%との混合液に、少量のポリメチルメタクリレートを添加したものを実施例1で用いたと同様の牛歯に塗布し、メチルメタクリレートを室温重合させて直径5

mmのアクリル棒を牛歯に接着させた。アクリル棒が接着したままの牛歯に実施例1で行ったと同様のサーマルリサイクリング試験を行った後、実施例1と同様にして引っ張り接着強さを求めた。その結果を表1に示す。

【0036】

(実施例2)

実施例1と同様にして得たアクリル棒が接着したままの牛歯を55℃の水中に2週間浸漬した後、実施例1と同様にして引っ張り接着強さを求めた。その結果を表1に示す。

【0037】

(比較例2)

比較例1と同様にして得たアクリル棒が接着したままの牛歯を55℃の水中に2週間浸漬した後、実施例1と同様にして引っ張り接着強さを求めた。その結果を表1に示す。

【0038】

(実施例3)

重合性単量体として2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)プロパンを40質量部とトリエチレングリコールジメタクリレート27質量部、重合開始剤としてカンファーキノン0.2重量部と4-ジメチルアミノ安息香酸エチル0.2重量部を用い、重合性単量体を実施例1で調製した有機重合体Aの10質量部と重合開始剤を加えマトリックスモノマーを調製した。次に、フィラーとしてシラン処理微粉末シリカを100質量部とマトリックスモノマーをメノウ乳鉢に入れ、暗所にて十分に混練し均一なペーストとし、歯科用コンポジットレジンに調製した。

【0039】

実施例1と同様にしてエナメル質または象牙質を露出させ、水中に1日以上浸漬した後水分をぬぐい去った牛歯の、露出したエナメル質または象牙質の上に内径5.0mm、高さ2.0mmのシリコンゴム型をおき、上記で得た歯科用コンポジットレジンを注入し光を照射して硬化させて試験体を得た。これらの試験体を37℃、相対湿度100%の恒温槽に24時間置いた後、試験体上部に引張

り用アクリルロッドを装着し、万能試験機（製品名：オートグラフ、島津社製）にて、クロスヘッドスピード1mm／分の速度で引張り接着強さを求めた。その結果を表1に示す。

【0040】

（比較例3）

実施例3における有機重合体Aの代わりに同量の2，2-ビス（4-（2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ）フェニル）プロパン40：トリエチレングリコールジメタクリレート27（質量比）の重合性単量体を用いた以外は実施例2と同様にして、引張り接着強さを求めた。その結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	引張り接着強さ (MPa) (n=10)	
	エナメル質	象牙質
実施例1	14.8 ± 2.0	11.2 ± 2.6
比較例1	12.1 ± 4.5	8.1 ± 3.4
実施例2	14.2 ± 2.9	10.5 ± 3.9
比較例2	6.2 ± 3.9	3.9 ± 2.5
実施例3	12.4 ± 3.2	10.3 ± 3.3
比較例3	0	0

【0042】

表1から明らかなように、4-METAを用いた接着剤は対エナメル質12.1MPa、対象牙質8.1MPaとそこそこの接着性を示すものの、まだ充分とは言えないのに対し、本発明の接着剤はエナメル質、象牙質に対して優れた接着性を示すことがわかる。

また、比較例1と2の比較から明らかなように、従来の歯科用接着剤は55℃の水中浸漬により接着強度が大きく低下するのに対し、実施例1と2の比較から、本発明の歯科用接着剤は接着強度の低下が少ないことがわかる。これは従来の歯科用接着剤では水中浸漬により接着剤の加水分解が生じているのに対し、本発

明の歯科用接着剤の加水分解が生じていないためと推測される。

また、従来の歯科用充填剤（コンポジットレジン）は、エナメル質、象牙質とも、接着剤による処理をしないで直接適用した場合は歯質に接着しないのに対し、本発明の歯科用充填剤は接着剤による前処理を行わず、直接コンポジットレジンを充填しても良好な接着性を示すことがわかる。

【0043】

【発明の効果】

本発明により、従来にない高度接着強度を示す歯科用接着剤組成物および歯科用充填剤を提供することが可能となった。また、本発明の歯科用接着剤により形成された保護層は、経時的に加水分解して接着性の低下を引き起こすといったことが少なくなり、歯科治療上極めて優れた効果を示すものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 歯質との接着強度に優れた歯科用接着剤組成物および歯科用充填剤を提供する。

【解決手段】 下記式 (I) で示される (置換) カルボキシ基含有ユニット (A) と、下記式 (II) で示される (置換) カルバモイル基含有ユニット (B) とを含む重合体であり、(A)、(B) 両ユニットの合計が重合体を形成する全ユニット中 20 モル%以上を占め、ユニット (A) とユニット (B) は (A) / (B) が 0.6 / 1.0 ~ 1.0 / 0.6 の割合で存在しており、ユニット (A) とユニット (B) のうち重合体中で少ない方のユニットの存在量を 100 モル%としたとき、その 70 モル%以上において、前記ユニット (A) の (置換) カルボキシ基に結合する炭素と前記ユニット (B) の (置換) カルバモイル基に結合する炭素が、直接、またはメチレン基あるいはエチレン基を介して隣接している有機重合体を含有してなる歯科用接着剤組成物および歯科用充填剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-105437
受付番号	50300588944
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 4月14日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

503132420

【住所又は居所】

大阪府大阪市此花区西九条1-29-7-902

【氏名又は名称】

上山 憲一

【代理人】

申請人

【識別番号】

100064908

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】

100108578

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】

100089037

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100101465

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】

100094400

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

次頁無

特願 2003-105437

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[503132420]

1. 変更年月日

2003年 4月 9日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市此花区西九条1-29-7-902

氏名

上山 憲一